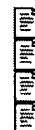


**PROCESS FOR PRODUCING ACRYLAMIDE AND/OR METHACRYLAMIDE WITH MICROORGANISM CATALYST****Publication number:** WO03033716**Publication date:** 2003-04-24**Inventor:** SEYA MASAOKI (JP)**Applicant:** DIA NITRIX CO LTD (JP); SEYA MASAOKI (JP)**Classification:****- international:** *C12P13/00; C12P13/02; C12P13/00*; (IPC1-7):  
C08F120/56; C12P13/02**- european:** C12P13/00; C12P13/02**Application number:** WO2002JP10163 20020930**Priority number(s):** JP20010315495 20011012**Cited documents:**

US6043061

JP1171479

EP0307926

XP002941747

**Report a data error here****Abstract of WO03033716**

A process for producing from a nitrile compound, e.g., acrylonitrile, the corresponding amide, e.g., acrylamide, by the action of an enzyme, i.e., nitrile hydratase. In this process, which is for producing acrylamide or the like, a nitrile hydratase-producing microorganism catalyst is used while the content of a specific compound is kept at a certain concentration or lower. Also provided is a process for producing an acrylamide/methacrylamide polymer which comprises polymerizing the acrylamide or the like.

A process for producing from a nitrile compound, e.g., acrylonitrile, the corresponding amide, e.g., acrylamide, by the action of an enzyme, i.e., nitrile hydratase. In this process, which is for producing acrylamide or the like, a nitrile hydratase-producing microorganism catalyst is used while the content of a specific compound is kept at a certain concentration or lower. Also provided is a process for producing an acrylamide/methacrylamide polymer which comprises polymerizing the acrylamide or the like.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/033716 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C12P 13/02 // C08F 120/56 (SEYA, Masaaki) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県 横浜市 鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社 化成 品開発研究所内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10163
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) (74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5 森ビル 3階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, CN, IN, JP, KR, RU, US.
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-315495 2001 年 10 月 12 日 (12.10.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイ ヤニトリックス株式会社 (DIA-NITRIX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目12番 5号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬谷 昌明
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ACRYLAMIDE AND/OR METHACRYLAMIDE WITH MICROORGANISM CATALYST

(54) 発明の名称: 微生物触媒によるアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドの製造方法

(57) Abstract: A process for producing from a nitrile compound, e.g., acrylonitrile, the corresponding amide, e.g., acrylamide, by the action of an enzyme, i.e., nitrile hydratase. In this process, which is for producing acrylamide or the like, a nitrile hydratase-producing microorganism catalyst is used while the content of a specific compound is kept at a certain concentration or lower. Also provided is a process for producing an acrylamide/methacrylamide polymer which comprises polymerizing the acrylamide or the like.

(57) 要約:

本発明は酵素ニトリルヒドラターゼの作用により、アクリロニトリル等のニトリル化合物からアクリルアミド等の対応するアミド化合物を製造する方法に関する。更に詳しくは特定の化合物の含有量を一定の濃度以下としたニトリルヒドラターゼ産生微生物触媒を用いるアクリルアミド等の製造方法、並びに該アクリルアミド等を重合することによるアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体の製造方法に関する。

WO 03/033716 A1

## 明 細 書

## 微生物触媒によるアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドの製造方法

## 技術分野

本発明は酵素ニトリルヒドラーゼの作用により、アクリロニトリル等のニトリル化合物からアクリルアミド等の対応するアミド化合物を製造する方法に関する。更に詳しくは特定の化合物の含有量を一定の濃度以下としたニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒を用いるアクリルアミド等の製造方法、並びに該アクリルアミド等を重合することによるアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体の製造方法に関する。

## 背景技術

アクリルアミドは、従来、還元状態の銅を触媒として対応するアクリロニトリルを水和することにより工業的に製造されているが、近年、銅触媒に代えて微生物触媒を用いる方法が開発され、その一部は実用化されている。生体触媒法は、その反応条件が温和で副生成物も殆ど無く、極めてシンプルなプロセスが組めることから工業的製法として有力視されており、これまでにアクリロニトリルを水和してアクリルアミドに変換する触媒能を有する酵素を産生する多くの微生物が見出されている。

これらの微生物を用いたアクリルアミドの製造方法として、特開平11-123098、特開平7-265091、特開平11-89575等があげられる。

一方、微生物触媒の洗浄に関しては、酵素活性低下を抑制するために生理食塩水、リン酸やトリス塩酸の水溶液などの緩衝液を用いて洗浄することが一般に知られている。しかし、洗浄液成分が及ぼすアクリルアミド系重合体物性への影響まで考慮した微生物触媒の洗浄に関するものはこれまで報告されていない。

アクリルアミド系重合体は高分子凝集剤、製紙用薬剤、土壌改良剤、石油回収用薬剤、掘削泥水用増粘剤、高分子吸収体等多くの分野において使用されている。特に高分子凝集剤として使用される場合には、十分な凝集作用を発現させるた

めに高分子量で、且つ重合体を水に溶解した場合に水不溶物が少ないことが求められる。

このような高分子量且つ溶解性の良好なアクリルアミド系重合体を得る方法として、異常な高分子量の重合体の生成を防止する連鎖移動剤や乾燥時の架橋を防ぐ効果を有する物質を使用する方法等、種々提案されているが、アクリルアミドの品質によるところも大きいとされる。例えば、アクリルアミドの製造において、原料であるアクリロニトリル中のオキサゾールやアクロレイン等の不純物を除去する方法が特開2001-131135や特開平8-157439等、種々提案されていることから推測できる。アクリルアミド系重合体の溶解性の低下は、使用時の溶解時間の延長により、ある程度は改善されうるが、甚しいときは水中で長時間攪拌しても膨潤するのみで溶解しない粒子を多く残した溶液を与え、凝集剤として廃水等に適用する場合は低い凝集性能を示す等の問題を有する。

#### 発明の開示

本発明は、酵素ニトリルヒドラーターゼを産生する微生物触媒を用いるアクリルアミド等の製造において、高分子量且つ高溶解性のアクリルアミド系重合体等を製造することのできるアクリルアミド等の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ニトリルヒドラーターゼ産生微生物触媒を用いてアクリロニトリル等のニトリル化合物からアクリルアミド等の対応するアミド化合物を製造する際に、該微生物触媒に含まれる、ニトリルヒドラーターゼ産生微生物の培養液に由来する単糖類の残留量にある一定の濃度以下とした該微生物触媒を用いることにより、良好な溶解性を示す高分子量のアクリルアミド系重合体を得ることのできるアクリルアミド化合物等が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は以下の発明を包含する。

(1) 単糖類の含有量が5質量%以下であるニトリルヒドラーターゼ産生微生物触媒を用いてアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルを処理することを特徴とするアクリルアミド／メタクリルアミドの製造方法。

(2) 単糖類の含有量が5質量%以下であるニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒を用いてアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルを処理して対応するアミド化合物を得て、次いで該アミド化合物を含むモノマーを重合することを特徴とするアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体の製造方法。

本発明で利用できる微生物とは、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等のニトリル化合物を対応するアミド化合物に変換する触媒活性を持つ微生物であれば特に限定されないが、酵素ニトリルヒドラーゼを産生する微生物が好ましく、そのような微生物として、例えば、バチルス (*Bacillus*) 属、バクテリジウム (*Bacteridium*) 属、マイクロコッカス (*Micrococcus*) 属、ブレビバクテリウム (*Brevibacterium*) 属、コリネバクテリウム (*Corynebacterium*) 属、ノカルジア (*Nocardia*) 属、シュードモナス (*Pseudomonas*) 属、ミクロバクテリウム (*Microbacterium*) 属、ロドコッカス (*Rhodococcus*) 属、アクロモバクター (*Achromobacter*) 属又はシュードノカルディア (*Pseudonocardia*) 属に属する微生物等が挙げられる。これらの微生物は単独又は組み合わせて使用することができる。

また、この他に、ニトリルヒドラーゼを産生する微生物としては、前記微生物由来のニトリルヒドラーゼ遺伝子を取得し、そのまま又は人為的に改良し、任意の宿主に該遺伝子を導入した形質転換体も挙げられ、これらも同様に本発明で用いることができる。

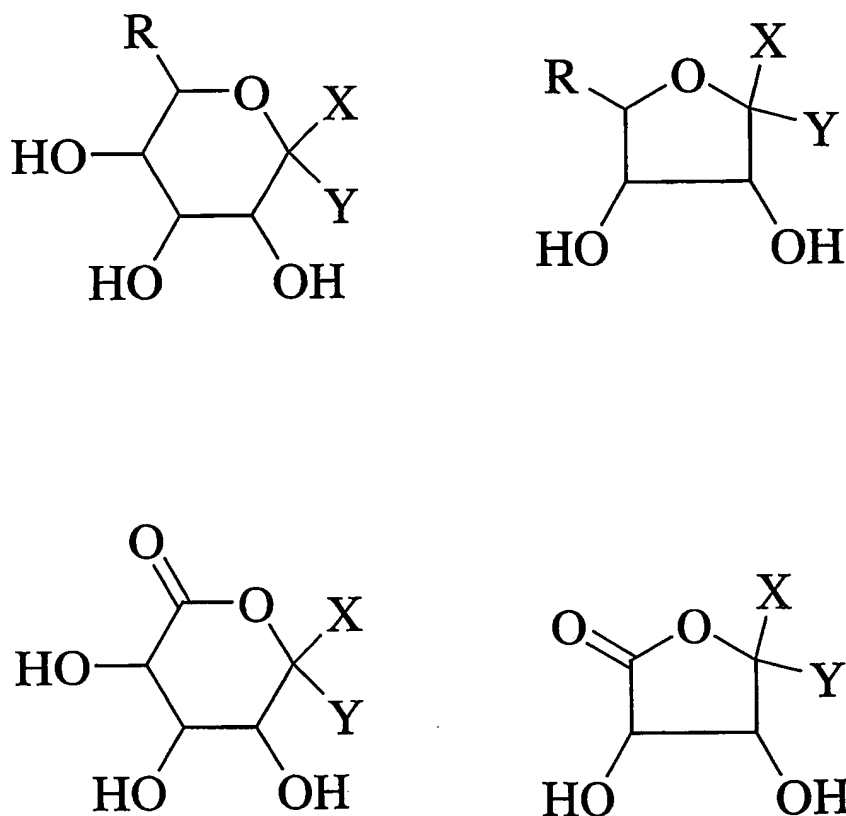
前記形質転換体としては、アクロモバクター (*Achromobacter*) 属のニトリルヒドラーゼで形質転換した大腸菌MT10770 (FERM P-14756) (特開平8-266277号公報)、シュードノカルディア (*Pseudonocardia*) 属のニトリルヒドラーゼで形質転換した大腸菌MT10822 (FERM BP-5785) (特開平9-275978号公報)、又はロドコッカス・ロドクロウス (*Rhodococcus rhodochrous*) 種のニトリルヒドラーゼ (特開平4-211379号公報) で形質転換した微生物が好ましい。

本明細書でいうニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒とは、前記微生物を培養することにより得られた微生物菌体、微生物破碎物、微生物菌体抽出液等の菌体処理物、並びにニトリルヒドラーゼ産生微生物から得られる粗ニトリルヒドラーゼ及び精製ニトリルヒドラーゼ、さらにこれらのうちの少なくともひとつを含む水溶液、緩衝液等の溶液又は懸濁液をも含む意味である。前記微生物触媒

は、必要に応じ、ポリアクリルアミドゲル、アルギン酸塩、カラギーナン等で固定化してもよい。微生物触媒の使用形態は、酵素の安定性、生産規模等により適宜選択される。

本発明の製造方法においては、上記のニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒を用いるが、ニトリルヒドラーゼ産生微生物の培養時に用いた単糖類の残留量が一定の濃度以下のものを用いる。より詳細には、微生物培養液に由来する単糖類の含有量が5質量%以下、好ましくは3質量%以下のニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒を用いる。

上記単糖類としては、例えば下記式（I）：



(I)

（式中、Rは $-\text{OH}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 又は $-\text{OCH}_3$ を示し、X及びYはそれぞれ独立に、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 又は共同して $=\text{O}$ を示す

。)で表される単糖類が挙げられる。

前記式 (I) で表される単糖類としては、例えば、果糖、D-(-)-アラビノース、D-(+)-グルコノ-1, 5-ラクトン等が挙げられる。これらの単糖類には、5員環構造、ケト型及び鎖状構造となっている物をも含まれる。

上記単糖類の含有量が5質量%以下である微生物触媒を用いて、常法により原料のニトリル化合物を処理することにより対応するアミド化合物が得られる。用いる微生物触媒中の単糖類の含有量を5質量%以下とする方法としては特に限定されないが、例えば、前記微生物の培養終了後に微生物を含む培養液を生理食塩水、リン酸緩衝液等で洗浄して微生物を遠心分離する方法や、該微生物を含む培養液を中空糸膜等の濾過膜を用いてろ過する方法等が挙げられる。

微生物含有溶液中の単糖類の濃度の測定は、公知の方法により行うことができる。例えば、微生物菌体を遠心分離や膜分離等により除去した遠心上清液又はろ液を高速液体クロマトグラフィーを用いて測定する方法や、あるいは遠心上清液又はろ液を酵素法により測定する方法等が挙げられる。また、果糖やブドウ糖であれば市販のキット（例えば、ロッシュ社製のF-キット）により容易に測定することができる。

なお、本明細書において「単糖類の含有量が5質量%以下」であるニトリルヒドラターゼ産生微生物触媒とは、用いるニトリルヒドラターゼ産生微生物触媒全体に含まれる単糖類の含有量が5質量%以下であるものをいい、例えば、ニトリルヒドラターゼ産生微生物触媒が該微生物を含む溶液の形態として用いられる場合、該微生物含有溶液全体に含まれる単糖類の含有量が5質量%以下である微生物触媒をいう。

アクリルアミドの製造は常法により行うことができるが、例えば、次のようにして実施することができる。単糖類の含有量が5質量%以下であるニトリルヒドラターゼ産生微生物触媒をアクリロニトリルの水溶液に添加する。このとき、反応溶液中のニトリルヒドラターゼ産生微生物触媒の濃度は乾燥菌体質量換算で0.005~5質量%、好ましくは0.01~2質量%である。また、反応溶液中のアクリロニトリルの濃度は0.01~10質量%とすることが好ましい。反応溶液のpHは3~11に、そして温度は0~70℃に調節して反応を行うことが好ましい。生成したアク

リルアミドを、例えば、濃縮、イオン交換、晶析等の方法により精製してもよい。

本発明では単糖類の含有量が5質量%以下であるニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒を用いて、前記単糖類の含有量が500ppm以下、好ましくは300ppm以下であるアクリルアミド生成物を得ることができる。原料としてメタクリロニトリルを用いる場合も、上記と同様にして前記単糖類の含有量が500ppm以下、好ましくは300ppm以下であるメタクリルアミドを得ることができる。

上記のようにして得られる、単糖類の含有量が500ppm以下であるアクリルアミド及び／又はメタクリルアミド生成物をモノマーとして用いることにより、高分子量且つ高溶解性のアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体を製造することができる。単糖類の含有量が300ppm以下であるアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドをモノマーとして用いることが、その品質が良く、より高分子量且つ高溶解性のアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体を製造することができるという観点から好ましい。

本明細書でいうアクリルアミド系重合体とは、アクリルアミドを主成分（好ましくは、全モノマー成分中30mol%以上）とする重合体をいい、アクリルアミド単独重合体以外にアクリルアミドと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。アクリルアミドと共重合可能な単量体としては、メタクリルアミド、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^2\text{R}^3$ （式中、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ水素又は炭素数1～6のアルキル基であり、 $n$ は1～6の整数である。）およびこれらの塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミドアルカンスルホン酸塩等、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの塩、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。本明細書でいうメタクリルアミド系重合体についても上記の定義と同様であり、メタクリルアミドを主成分（好ましくは、全モノマー成分中30mol%以上）とする重合体をいい、メタクリルアミド単独重合体以外に上述のようなメタクリルアミドと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。

また、アクリルアミド又はメタクリルアミドの単独重合の際、又は単独重合後にその重合体の一部を加水分解したり、メチロール化、或いはマンニッヒ反応等



により変性するものであっても良い。

本発明により得られるアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いたアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体の製造法は特に限定されるものではないが、通常ラジカル重合開始剤を用いた水溶液重合であり、5～70質量%、好ましくは5～50質量%の主としてアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドよりなる単量体の水溶液に無機過酸化物（過硫酸塩、過酸化水素等）、有機過酸化物（過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド等）、又はこれらと3級アミン、亜硫酸塩、もしくは第一鉄塩などの還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤、或いはアゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス-(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩、4, 4' -アゾビス-(4-シアノ吉草酸) 等のアゾ系開始剤、或いはレドックス系開始剤とアゾ系開始剤との併用開始剤を単量体に対し、0. 0001～0. 4質量%程度添加し、-10℃～100℃で重合すればよい。

更にゲル状の含水重合体の場合は通常50～150℃で乾燥するが、本方法の場合も同様に乾燥すればよい。

本発明により、分子量100万～5000万、好ましくは500万～3000万の高分子量のアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体を得ることができる。さらに、得られる該重合体は重合体1. 0g中の不溶物量（水に対して0. 2質量%の重合体粉末を加えて室温で4時間攪拌後、80メッシュの金網で濾過したときの残留物）が15g（含水物）以下、好ましくは10g以下と少なく、水にすばやく溶解するという特徴を有する。

本明細書は本願の優先権の基礎である特願 2 0 0 1 - 3 1 5 4 9 5 号の明細書に記載される内容を包含する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明するが、その要旨を超えない限り、これに限定されるものではない。

##### (1) 菌体の調製

ニトリルヒドラーゼ活性を有するロドコッカス ロドクロス J-1株 [Rhodococcus rhodochrous J-1 (FERM BP-1478) ] (特公平6-55148 号公報記載) を、

グルコース2質量%、尿素1質量%、ペプトン0.5質量%、酵母エキス0.3質量%、塩化コバルト0.05質量%を含む培地（pH7.0）に、培養10時間目より、最終的な果糖添加量が8質量%となるように連続的に果糖を添加しつつ、好氣的に培養した。

## （2）微生物触媒洗浄方法

洗浄方法を以下に示す。洗浄は液置換を行うことが出来れば良いが、以下に示す方法に限定されるものではない。

洗浄は（1）にて培養した菌液をクロスフロー型中空糸膜モジュール通して循環、ろ過し、ろ液の量に対応する量の洗浄液を連続的に菌液に供給して洗浄を行った。

### （実施例1）

菌体を上記（1）のようにして培養して調製し、培養終了後に上記（2）に示す方法で培養終了液を洗浄し、微生物触媒を得た。その後、該触媒5g（果糖の含有量は5質量%）をアクリロニトリルの2質量%水溶液中に仕込み、pHを7.0及び温度を20℃に調節して、アクリルアミドの濃度が50質量%になるまで反応させた。アクリルアミドを分離したところ、得られたアクリルアミド中に含まれる果糖の含有量はアクリルアミドに対し500ppmであった。そのアクリルアミドを用いて、下記に示した方法により重合体を得た。

### アクリルアミド系重合体の製造方法および重合体の物性測定法

水80質量%にアクリルアミド20質量%を溶解し、pHを8.0に調整後、ジュワー瓶に移し、系内を窒素で置換した。その後、過硫酸アンモニウム0.0004質量%、硫酸鉄0.0004質量%、4,4'-アゾピスー（4-シアノ吉草酸）0.01質量%を加えて重合を行った。得られた含水ゲル状の重合体を肉挽き機で直径数mmの粒子に解砕し、80℃で10時間乾燥を行って、ウイレー粉碎機で2mm以下の粒径に粉碎し、アクリルアミド系重合体粉末を得た。

### （実施例2）

洗浄後の湿菌中の果糖の含有量を3質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

### （実施例3）

洗浄後の湿菌中の果糖の含有量を1質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

(実施例4)

洗浄後の湿菌中の果糖の含有量を0.1質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

(実施例5)

菌体の調製の際に果糖の代わりにD-(-)-アラビノースを8質量%用い、洗浄後の湿菌中のD-(-)-アラビノースの含有量を1質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

(実施例6)

菌体の調製の際に果糖の代わりにD-(+)-グルコノ-1, 5-ラク톤を8質量%用い、洗浄後の湿菌中のD-(+)-グルコノ-1, 5-ラク톤の含有量を1質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

(比較例1)

洗浄後の湿菌中の果糖の含有量を7質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

(比較例2)

菌体の調製の際に果糖の代わりにD-(-)-アラビノースを8質量%用い、洗浄後の湿菌中のD-(-)-アラビノースの含有量を7質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

(比較例3)

菌体の調製の際に果糖の代わりにD-(+)-グルコノ-1, 5-ラク톤を8質量%用い、洗浄後の湿菌中のD-(+)-グルコノ-1, 5-ラク톤の含有量を7質量%とした以外は実施例1と同様にしてアクリルアミド系重合体粉末を得た。

上記の実施例及び比較例で得られた重合体粉末を500gの水に0.2質量%濃度となるように添加し、室温で4時間攪拌、溶解した後に、ブルックフィールド粘度(B型粘度計、ローター回転数30rpm、ローターNo. 1)を測定した。その後、80メッシュの金網で濾過し、水洗後金網上に残った不溶物の重量を測定した。その結果を表1に示す。

表 1

	化合物	微生物触媒 中の含有量 (質量%)	アクリル アミド中の含 有量(ppm)	重合体の 粘度 (mPa・s)	不溶物量 (g)
実施例 1	果糖	5	500	45	10
実施例 2	果糖	3	300	48	2
実施例 3	果糖	1	100	47	0
実施例 4	果糖	0.1	10	47	0
実施例 5	D-(-)-アラビノース	5	500	46	10
実施例 6	D-(+)-グルコノ -1, 5-ラクトン	1	100	42	2
比較例 1	果糖	7	700	43	25
比較例 2	D-(-)-アラビノース	7	700	46	30
比較例 3	D-(+)-グルコノ -1, 5-ラクトン	7	700	14	3

本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願をそのまま参考として本明細書中にとり入れるものとする。

#### 産業上の利用の可能性

本発明のアクリルアミド及びメタクリルアミドの製造方法によれば、アクリルアミド及びメタクリルアミドの品質を低下させることなく、また、アクリルアミド／メタクリルアミドの重合体の製造工程において生成する水不溶物量の少ない高分子量のアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体を製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 単糖類の含有量が5質量%以下であるニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒を用いてアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルを処理することを特徴とするアクリルアミド／メタクリルアミドの製造方法。
2. 単糖類の含有量が5質量%以下であるニトリルヒドラーゼ産生微生物触媒を用いてアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルを処理して対応するアミド化合物を得て、次いで該アミド化合物を含むモノマーを重合することを特徴とするアクリルアミド／メタクリルアミド系重合体の製造方法。

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C12P13/02//C08F120/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C12P13/00-13/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

BIOSIS/WPI (DIALOG), JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6043061 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), & JP 11-123098 A	1-2
X	JP 1-171479 A (Keishitsu Ryubun Shin Yoto Kaihatsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), 06 July, 1989 (06.07.89), (Family: none)	1-2
A	EP 307926 A2 (YAMADA, Hideaki), 22 March, 1989 (22.03.89), & JP 2-470 A & US 5334519 A	1-2
A	NAGASAWA T. et al., Optimum culture conditions for the production of cobalt-containing nitrile hydratase by Rhodococcus rhodochrous J1. Appl.Microbiol. Biotechnol.1991, Vol.34, No.6, pages 783 to 788	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 October, 2002 (28.10.02)Date of mailing of the international search report  
12 November, 2002 (12.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C12P 13/02 //C08F 120/56

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C12P 13/00-13/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

BIOSIS/WPI (DIALOG), JICSTファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6043061 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 2000.03.28 & JP 11-123098 A	1-2
X	JP 1-171479 A (軽質留分新用途開発技術研究組合) 1989.07.06 (ファミリーなし)	1-2
A	EP 307926 A2 (YAMADA, Hideaki) 1989.03.22 & JP 2-470 A & US 5334519 A	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.10.02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 恵理子

印

4N

2937

電話番号 03-3581-1101 内線 3488

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>NAGASAWA T. et al. Optimum culture conditions for the production of cobalt-containing nitrile hydratase by <i>Rhodococcus</i> <i>rhodochrous</i> J1. Appl. Microbiol. Biotechnol. 1991, Vol. 34, No. 6, p. 783-788</p>	1-2